

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-001222  
(43)Date of publication of application : 05. 01. 1989

(51)Int. Cl. H01G 9/00

H01M 2/16

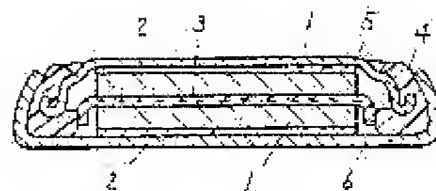
(21)Application number : 62-156856 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
(22)Date of filing : 24. 06. 1987 (72)Inventor : TANAHASHI ICHIRO  
YOSHIDA AKIHIKO  
NISHINO ATSUSHI  
MORI HAJIME

(54) MANUFACTURE OF ENERGY STORAGE DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve permeability of electrolyte to a separator, to eliminate the necessity of the step of ageing a capacitor, and obtain a device having a low internal resistance and less liquid leakage by oxidizing and cleaning with ozone generated by irradiating the separator with an ultraviolet ray.

CONSTITUTION: A separator 3 made of polypropylene sheet pretreated by exposing it with ozone generated by irradiating the sheet with an ultraviolet ray, and a polarizing electrode 1 formed by using a plasma flame spraying method for an aluminum layer assembly 2 on one side face of a phenol active charcoal fiber cloth having 2000m<sup>2</sup>/g of specific surface area are provided. After the electrode is so disposed through the separator pretreated with the zone that the aluminum layer is brought into contact with 3 port sealing plate 5 and a case 6, 50μl of propylenecarbonate organic electrolyte of 1mol/l in which boron fluoride (Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) of tetraethylammonium is used as an electrolyte is poured, and a casing is sealed to form a coin type electric double layer capacitor.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-1222

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>H 01 G 9/00  
H 01 M 2/16

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E  
P-6435-5H

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 エネルギー貯蔵装置の製造法

⑮ 特 願 昭62-156856

⑯ 出 願 昭62(1987)6月24日

⑰ 発 明 者	棚 橋	一 郎	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 田	昭 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	西 野	敦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	森	元	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社		大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男		外1名	

## 明 細 書

## 1、発明の名称

エネルギー貯蔵装置の製造法

## 2、特許請求の範囲

予め紫外線照射により生じたオゾンを用い酸化洗浄した合成繊維シートからなるセパレータを介して、分極性電極を相対向させ電解液を注入して構成することを特徴とするエネルギー貯蔵装置の製造法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、小型大容量を有する電気二重層キャパシタや電池の製造法に関する。

## 従来の技術

従来の技術を電気二重層キャパシタを例にとり説明する。ペーパ状の分極性電極としては特開昭69-93216号公報に示されているものがある。図に示すように、このものは活性炭繊維とバインダーとから構成されたペーパ状の分極性電極1の片面にアルミニウム、ニッケル等の導電層

2を形成し、セパレータ3を介し相対向させ、これらを電解液とともに金属ケース8と封口板6および両者を絶縁するガスケット4によって密封したものである。

また活性炭繊維布を分極性電極に用いるものは比表面積が2500㎡/gと大きくでき、また不純物も少なく電気二重層キャパシタに適しているが活性炭粉末と比較すると大変高価であり、加圧しないと空隙率が90%以上占めており(加圧しても60%以上占める)空間部分のロスが大きい。以上のように空間部分が多いため、繊維一本どうしの接触が少なく、接触抵抗が大きくなる。

さらに活性炭粉末をフッ素樹脂で結合させ集電体に保持させ分極性電極としたものがある。

上記構成のキャパシタに用いられているセパレータの材質は、マニラ繊維とガラス繊維との混抄紙あるいは、ポリプロピレンシート、不織布等である。また電解液には、有機電解液を用いており、たとえば、溶媒にプロピレンカーボネート、溶質にほう素化アルキルアンモニウム塩を用いている。

## 発明が解決しようとする問題点

上記のような構成の電気二重層キャパシタでは、特にセパレータにマニラ麻とガラス繊維との混抄紙を用いた場合には、マニラ麻の含水量が高いため、十分な信頼性が得られない、またポリプロピレン等の合成繊維シートを用いた場合には、ポリプロピレンと溶媒であるプロピレンカーボネートとの親和性が悪く、長時間エージングする必要があるとともに、キャパシタの漏液の要因ともなる。

本発明は従来技術に鑑み漏液を改良したエネルギー貯蔵装置を提供することを目的とする。

## 問題点を解決するための手段

本発明は、上記問題点を解決するため、合成繊維シートからなるセパレータを介して分極性電極を相対向させ電解液を注入した構成を有するエネルギー貯蔵装置において、セパレータをあらかじめ紫外線照射により生じたオゾンを用い酸化洗浄するものである。

## 作用

上記の構成により、セパレータへの電解液の浸

透と接するように配置した後、テトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩 ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) を電解質とした1モル/lのプロピレンカーボネート有機電解液として50 ml 注入後封ロケージングしてコイン型の電気二重層キャパシタを作成した。作成にあたり分極性電極は180℃で熱風乾燥を5時間行ない、組み立てはドライ窒素雰囲気化で行なった。また電解液中の含有水分は30 ppmであった。本実施例のセパレータには組み立て時に電解液が瞬時に浸透しセパレータがぬれたが、従来の未処理のセパレータには加圧をしないかぎり、長時間かけても電解液は浸透しなかった。このキャパシタを2.8Vで充電後1mAで定電流放電し、容量0.23F、内部抵抗80Ωを得た。また70℃の雰囲気下で常時2.8Vを印加したところ、初期容量に対する1000時間後の容量減少率は7.1%であった。上記構成のキャパシタは、セパレータと有機電解液との親和性が良好であるため、電解液を注入直後にかしめ封口しても余分な電解液がケースからはみ出してくるようなことはな

く透性が改善され、キャパシタのエージング工程が必要なくなるとともに低内部抵抗なしかも電解液の漏液を防止することができる。

## 実施例

以下本発明の実施例を説明する。なお本発明の実施例の製法による図に示した構成の電気二重層キャパシタ特性を従来の製法によるものと比較している。

## 〔実施例1〕

目付50g/m<sup>2</sup>のポリプロピレンシートに紫外線を照射して発生した濃度30〜50ppmのオゾンに10分間さらした。このようにして前処理したポリプロピレンシートからなるセパレータ3と第1図に示す材料を用い、<sup>第1図に示す材料</sup>コイン型電気二重層キャパシタを作成した。分極性電極1には、比表面積2000m<sup>2</sup>/gのフェノール系活性炭繊維布の片面にアルミニウム層集電体2をプラズマ溶射法を用い200nm形成した。前記オゾン前処理を行なった直径10mmのセパレータを介して直径8mmの分極性電極をアルミニウム層が封口板5ケース

に挿入し、また封ロケージングにともなう電解液の漏液は、未処理ポリプロピレンセパレータを用いた場合1000個試作した場合3個発生したが、本発明の方法では発生しなかった。

## 〔実施例2〕

実施例1における目付50g/m<sup>2</sup>のポリプロピレンシートを2枚抄き合わせた二重紙を実施例1と同様な方法でオゾンにより表面酸化洗浄し、<sup>第2図</sup>図に示したキャパシタを試作したところ、本実施例においてもポリプロピレンシートと電解液との親和性が良く、信頼性の優れたコイン型キャパシタが得られた。

## 〔実施例3〕

目付200g/m<sup>2</sup>のベーパー状分極性電極(活性炭繊維とバルブが重量比で80対20からなる)を実施例1、2の活性炭繊維布の替りに用い、<sup>第3図</sup>図に示したコイン型キャパシタを作成した。セパレータは、実施例1と同様オゾン処理を施したものをを用いた。本実施例のキャパシタは、セパレータも分極性電極も有機電解液と親和性が良く、組

み立て後すぐに封口してもまったく問題がなかった。ポリプロピレンセパレータのオゾン処理は、30～50 ppm のオゾンを経過を3分以上さらすことにより効果が見られた。本実施例のキャパシタは容量0.36F、内部抵抗110Ωを示した。

#### 〔実施例4〕

以下に示す構成材料を用い第2図に示した円筒形電気二重層キャパシタを作成した。

セパレータ3：ポリプロピレンシート（100g/㎡）を50ppmのオゾンに10分間さらしたもの。

分極性電極1：ペーパ状活性炭繊維（比表面積2000㎡/gのフェノール系活性炭繊維とバルブが重量比で80対20からなる）で目付150g/㎡、厚み600μmのものの片面にアルミニウム溶射集電体2を200μm溶射形成したもの。

補助集電体7：20g/㎡からなるアルミニウムエッチング箔。

リード9：補助集電体にアルミニウム線（0.7mm径）をスポット溶接したもの。

…ケース、7……補助集電体、8……ゴムパッキング、9……リード、10……円筒型ケース。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

以上の構成材料をセパレータを介して分極性電極を対向させ、アルミニウム溶射層側に補助集電体を接触させ捲回後有機電解液を注入、ゴム栓8をはめて、かしめ封口し、円筒状キャパシタを作成した。本実施例のキャパシタは、容量が100F、内部抵抗が8Ωであった。本方法によれば、キャパシタを試作後、エージング工程をまったく行なわなくとも試作直後から良好な特性を示した。

なお、本発明はポリエチレン等の合成繊維にも有効であり、また電気二重層キャパシタのみならず電池等のエネルギー貯蔵装置にも応用できる。

#### 発明の効果

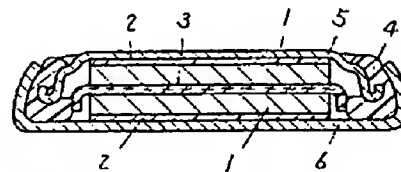
以上のように、本発明によれば従来より特性の安定な糊液の少ないエネルギー貯蔵装置を得ることができる。

#### 4、図面の簡単な説明

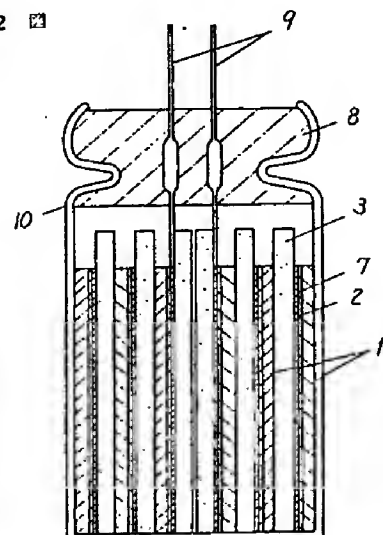
第1図および第2図はそれぞれ本発明の実例としての電気二重層キャパシタの構成図である。

1……分極性電極、2……集電体、3……セパレータ、4……ガスケット、5……封口板、6……ケース

第1図



第2図



1…分極性電極  
2…集電体  
3…セパレータ  
4…ガスケット  
5…封口板  
6…ケース